

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平4.4.14発行

昭和53年特許願第316303号(特開平
2-164807号,平成2年6月25日
発行 公開特許公報2-1649号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。3(2)

Int. Cl.	識別 記号	序内整理番号
A61K 6/06		A-7019-4C

平成4.4.14発行
手続補正書

平成3年6月11日

特許庁長官 藤沢 寛 殿

1. 事件の表示

特 願 明 63-316303 号

2. 発明の名称

歯科用グラスファイオノマーセメント組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都板橋区東沼町7丁目1号

名 称 歯匠 歯科工業株式会社

取締役社長 中 尾 眞

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

永楽ビル 234号室 電話3214-2861番内

氏 名 (6483) 井 堀 士 野 間 忠 夫

住 所 同 所

氏 名 (7010) 井 堀 士 野 間 忠 之

5. 自 発 訂 正

(同日付で出願審査請求書提出)

3.12.11

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

7. 補正の内容

明細書中の第1頁第4行~第7頁第8行の特許
請求の範囲を別紙の通りに補正致します。

2. 特許請求の範囲

1 a.重量平均分子量が5,000~40,000である

α-β不飽和カルボン酸の重合体、

b.平均粒径が0.02~10μm、比重が2.4~4.0

であり、且つ「a.重量平均分子量が

5,000~40,000であるα-β不飽和カル

ボン酸の重合体」と反応し得るフルオロ

アルミノシリケートガラス粉末、

c. CH₂=C(R1)-COO-基 (R1:HまたはCH₃) を

少なくとも1個含有する重合可能な不飽

和有機化合物、

d.重合触媒、

e.水、

f.界面活性剤、

g.還元剤、

上記のa, b, c, d, e, fおよびgよ

り成る歯科用グラスファイオノマーセメント組

成物、

2 請求項1に於いて、

f c. CH₂=C(R1)-COO-基 (R1:HまたはCH₃) を

平成 4. 4. 14 発行

少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物」が「b. 平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0であり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末」と反応しないことを特徴とする請求項1に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

- 3 a. 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体：5~100重量部、
b. 平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0であり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末：5~100重量部、
c. $\text{CH}_3\text{C}(\text{R}1)\text{-COO-基}$ （ $\text{R}1\text{H}$ または CH_3 ）を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物：5~100重量部、

酸またはマレイン酸の単独重合体であることを特徴とする請求項1ないし4に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

- 6 請求項1ないし5に於いて「c. $\text{CH}_3\text{C}(\text{R}1)\text{-COO-基}$ （ $\text{R}1\text{H}$ または CH_3 ）」を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物」が、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルであることを特徴とする請求項1ないし5に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物、
7 請求項1ないし6に於いて「b. 平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0であり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末」が、主要成分として M^{2+} 、 Si^{4+} 、 F^- 、 O^{2-} を含み、更に Sr^{2+} および/または Ca^{2+} を含むフルオロアルミノシリケートガラス粉末であることを特徴とする請求項1ないし6に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

d. 重合触媒：0.01~5重量部、

e. 水：2~50重量部、

f. 界面活性剤：0.01~20重量部、

c. 遮光剤：0.01~5重量部、

より成ることを特徴とする歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

- 4 請求項1ないし3に於いて、「a. 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」がアクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、アコニツト酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸の中から選ばれた1種以上を含む共重合体または単独重合体であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物、
5 請求項1ないし4に於いて、「a. 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」が、アクリル酸またはマレイン酸を含む共重合体、またはアクリル

8 請求項1ないし7に於いて、「d. 重合触媒」が光重合触媒であることを特徴とする請求項1ないし7に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物、

- 9 請求項1ないし8に於いて、「b. 平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0であり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末」の表面が該ガラス粉末100重量部に対して0.01~20重量部の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含む有機化合物によつて被覆されており、しかも重合可能なエチレン性不飽和二重結合が残っているフルオロアルミノシリケートガラス粉末であることを特徴とする請求項1ないし8に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物、

- 10 請求項1ないし9に於いて、更に

b. 平均粒径が0.02~10 μ mであり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000である

平成 4、4、14 発行

α-β不飽和カルボン酸の重合体」と反応しない無機質充填剤：0～50重量部、を含有することを特徴とする請求項1ないし9に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

- 11 請求項10に於いて、[h、平均粒径が、0.02～10μmであり、且つ「a、重量平均分子量が5,000～40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」と反応しない無機質充填剤]の表面が該ガラス粉末100重量部に対して0.01～20重量部の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含む有機化合物によって被覆されており、しかも重合可能なエチレン性不飽和二重結合が埋つている無機質充填剤であることを特徴とする請求項10に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

- 12 請求項1ないし11に於いて、該歯科用グラスアイオノマーセメント組成物が、A剤とB剤から成り、A剤とB剤の各々は粘度2,000cP以上のペーストであることを特徴とする請

求項1ないし11に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

- 13 請求項12に於いて、更に

①、水溶性高分子：0～20重量部、を含有することを特徴とする請求項12に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-164807

⑫ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月25日

A 61 K 6/06

A

6742-4C

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全 18 頁)

⑭ 発明の名称 歯科用ガラスイオノマーセメント組成物

⑮ 特 願 昭63-316303

⑯ 出 願 昭63(1988)12月16日

⑰ 発 明 者	赤 羽 正 治	東京都東久留米市ひばりヶ丘団地58-201
⑱ 発 明 者	戸 崎 敏	埼玉県大宮市桜木町3-160
⑲ 発 明 者	草 柳 幸 治	東京都板橋区三園1-41-26
⑳ 発 明 者	草 皆 重 信	東京都江東区冬木14-1
㉑ 発 明 者	広 田 一 男	東京都品川区大井7-3-22
㉒ 発 明 者	富 岡 健 太 郎	東京都調布市深大寺東町6-24-23
㉓ 出 願 人	而至歯科工業株式会社	東京都板橋区蓮沼町76番1号
㉔ 代 理 人	弁理士 野間 忠夫	外1名

明 示 部

1. 発明の名称

歯科用ガラスイオノマーセメント組成物

2. 特許請求の範囲

1 a.重量平均分子量が5,000~40,000である

α - β 不飽和カルボン酸の重合体。

b.平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0

であり、且つ「a.重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末、

c. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COO}-$ 基 ($\text{R}_1:\text{H}$ または CH_3) を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物。

d.重合触媒。

e.水。

f.界面活性剤。

g.遮光剤。

上記のa、b、c、d、e、fおよびgより成る歯科用ガラスイオノマーセメント

組成物。

2 請求項1に於いて、

「c. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COO}-$ 基 ($\text{R}_1:\text{H}$ または CH_3) を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物」が「b.平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0であり、且つ「a.重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末」と反応しないことを特徴とする請求項1に記載の歯科用ガラスイオノマーセメント組成物。

3 a.重量平均分子量が5,000~40,000である

α - β 不飽和カルボン酸の重合体：5~100重量部、

b.平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0

であり、且つ「a.重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末：5~100重量部。

α. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)-\text{COO}-$ 基 (R1:Hまたは CH_3) を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物: 5~100重量部、

d. 重合触媒: 0.01~5重量部、

e. 水: 2~50重量部、

f. 界面活性剤: 0.01~20重量部、

g. 遮光剤: 0.01~5重量部、

より成ることを特徴とする歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。

- 4 請求項1ないし3に於いて、「a. 重量平均分子量が5,000~40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」がアクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、アコニト酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸の中から選ばれた1種以上を含む重合体または異種重合体であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。
- 5 請求項1ないし4に於いて、「a. 重量平均

分子量が5,000~40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」が、アクリル酸またはマレイン酸を含む重合体、またはアクリル酸またはマレイン酸の単独重合体であることを特徴とする請求項1ないし4に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。

- 6 請求項1ないし5に於いて「c. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)-\text{COO}-$ 基 (R1:Hまたは CH_3) を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物」が、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルであることを特徴とする請求項1ないし5に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。
- 7 請求項1ないし6に於いて「b. 平均粒径が0.02~10μm、比重が2.4~4.0であり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミニシリケートガラス粉末」が、主要成分として Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 F^- 、 O^{2-} を含み、更に Sr^{2+} および/または Ba^{2+} を含むフ

特開平2-164807(2)

- 3 -

ルオロアルミニシリケートガラス粉末であることを特徴とする請求項1ないし6に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。

- 8 請求項1ないし7に於いて、「d. 重合触媒」が光重合触媒であることを特徴とする請求項1ないし7に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。
- 9 請求項1ないし8に於いて、「b. 平均粒径が0.02~10μm、比重が2.4~4.0であり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミニシリケートガラス粉末」の表面が該ガラス粉末100重量部に対して0.01~20重量部の重合可能なエチレン性不飽和と二重結合を含む有機化合物によって被覆されており、しかも重合可能なエチレン性不飽和と二重結合が残っているフルオロアルミニシリケートガラス粉末であることを特徴とする請求項1ないし8に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。

- 4 -

- 10 請求項1ないし9に於いて、更に「h. 平均粒径が0.02~10μmであり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」と反応しない無機質充填剤: 0~50重量部、を含むことを特徴とする請求項1ないし9に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。

- 11 請求項10に於いて「h. 平均粒径が0.02~10μmであり、且つ「a. 重量平均分子量が5,000~40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」と反応しない無機質充填剤」の表面が該ガラス粉末100重量部に対して0.01~20重量部の重合可能なエチレン性不飽和と二重結合が残っている無機質充填剤であることを特徴とする請求項10に記載の歯科用ガラスアイオノマーセメント組成物。

- 12 請求項1ないし11に於いて、該歯科用ラ

特開平 2-164807(3)

スアイオノマーセメント組成物が、A剤とB剤から成り、A剤とB剤の各々は粘度2,000cP以上のペーストであることを特徴とする請求項1ないし11に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

13. 請求項12に於いて、更に

h. 水溶性高分子：0〜20重量部、

を含有することとを特徴とする請求項12に記載の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は歯科用セメント、特に歯科用グラスアイオノマーセメントに関するものである。更に詳細に述べると、重合反応による硬化を併用した歯科用グラスアイオノマーセメント組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

歯科用セメントは種類が多く、幅広い用途に用いられる材料の一つである。現在使用されている主なものは、酸化亜鉛とリン酸の反応を利用した

リン酸亜鉛セメント、酸化亜鉛とポリカルボン酸の反応を利用したポリカルボキシレートセメント、酸化亜鉛とユージノールとの反応を利用した酸化亜鉛ユージノールセメント、フルオロアルミニシリケートガラス粉末とポリカルボン酸との反応を利用したグラスアイオノマーセメント、更にアクリル系モノマーの重合を利用したレジンセメントなどが代表的なものである。

之等の歯科用セメントは夫々一長一短があり完全に理想的な歯科用セメントは存在していないのが実情である。例えばリン酸亜鉛セメントは歯質接着性がないことや硬化初期に於けるリン酸の刺激があること、ポリカルボキシレートセメントは硬化体の最終強度が低いこと、ユージノールセメントは強度が低く口腔内耐久性が劣るため仮剥、仮着に限定して使用されるが、ユージノールの本来の刺激の著ること、レジンセメントは生体親和性に疑問のあること、など夫々欠点を有している。

一方、グラスアイオノマーセメントは生体親和性に優れていること、歯質接着性を有すること、

- 7 -

口腔内耐久性が良好であること、及び硬化体が半透明性で審美性に優れていること、などの多くの特徴を有しているため、インレー、クラウンなどの台座、う蝕窩洞の充填、真層(装)、小窩裂溝への予防充填、など幅広い用途に使用されている。しかしながら、グラスアイオノマーセメントの最大の欠陥は、酸和直後の硬化初期に唾液などの水分に触れると硬化反応が阻害され最終的に物性が劣つて了うと言う問題が有る点である。

〔発明が解決しようとする課題〕

グラスアイオノマーセメントはポリカルボン酸〔酸〕とフルオロアルミニシリケートガラス(塩基)との中和反応によつて水の存在下で反応するものである。従つてその反応は水の影響を受け易く、硬化初期に水に触れると硬化体の表面が腐蝕となり強度も劣つて了う。このとき表面が白濁して了うので審美的にも好ましくないものではない。グラスアイオノマーセメントの改良に関しては現在まで多くの試みが紹介されている。例えば特公昭54-21858号公報ではキレート剤の添加により、特公

- 8 -

昭57-2210号公報ではフルオロ樹脂の添加により夫々硬化速度をシャープにすることが公開されている。しかしながら現在までの所、未だこの問題を解決し得たとは言えないのが実情である。

〔課題を解決するための手段〕

従つてこの点の解決に鋭意努めた結果、

a. 重量平均分子量が5,000〜40,000である α - β

不飽和カルボン酸の重合体、

b. 平均粒径が0.02〜10 μ m、比重が2.4〜4.0であり、

且つ「a. 重量平均分子量が5,000〜40,000であ

る α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミニシリケートガラス粉末、

c. $CH_2=C(R1)-COO-R2$ または CH_2 を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物、

d. 重合触媒、

e. 水、

f. 界面活性剤、

g. 還元剤、

上記a, b, c, d, e, fおよびgから成る歯科用グラスアイオノマーセメント組成物を用いる

特開平2-164807(4)

ことにより、硬化初期にフルオロアルミニシリケートガラス粉末と α - β 不飽和カルボン酸の重合体との中和反応と、之等と共存させた重合可能成分に重合反応を同時に起こさせ硬化させることにより、初層硬化反応を迅速に行なわせ、硬化初期に於ける感水性の少ないガラスアイソノマーセメントを発売することが出来ることを見出し本発明を完成した。

本願に於いては、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{R}1)\text{-COO-}$ 基（ $\text{R}1$: Hまたは CF_3 ）を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物は〔b, 平均粒径が0.02~10 μm , 比重が2.4~4.0であり、且つ「a, 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミニシリケートガラス粉末と反応しないことが好ましい。すなわち、ガラス粉末と反応するような酸基、例えばカルボン酸（ -COOH ）、リンを含む酸基（ $\text{-PO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{-OPo}(\text{OH})_2$ 、 $\text{-PO}(\text{OH})\text{OR}$ 、 $\text{-OPo}(\text{OH})\text{OR}$ など）、硫黄を含む酸基（ $\text{-SO}_2\text{H}$ 、 $\text{-SO}_2\text{H}$ 、 $\text{-OSO}_2\text{H}$ など）、ホウ素を含む酸基（ $\text{-B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{-OB}(\text{OH})_2$ 、

$\text{-B}(\text{OH})\text{OR}$ 、 $\text{-OB}(\text{OH})\text{OR}$ など）などの酸基、これらの塩を含まない事が好ましい。また、これらに限定されず、ガラス粉末と酸-塩基反応をする酸基を含まないことが好ましい。

更にまた本発明に於いて、より好ましい範囲を詳細に述べるならば、

- a, 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体；5~100重量部、
- b, 平均粒径が0.02~10 μm , 比重が2.4~4.0であり、且つ「a, 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミニシリケートガラス粉末；5~100重量部、
- c, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)\text{-COO-}$ 基（ $\text{R}1$: Hまたは CH_3 ）を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物；5~100重量部、
- d, 重合酸塩；0.01~5重量部、
- e, 水；2~50重量部、
- f, 界面活性剤；0.01~10重量部、
- g, 還元剤；0.01~5重量部、

- 11 -

上記のa, b, c, d, e, fおよびgを含む歯科用ガラスアイソノマーセメント組成物を用いることにより、硬化初期にフルオロアルミニシリケートガラス粉末と α - β 不飽和カルボン酸の重合体との中和反応と、共存させた重合可能成分に重合反応を同時に起こさせ硬化させることにより、初層硬化反応を迅速に行なわせ、硬化初期に於ける感水性のより少ないガラスアイソノマーセメントを発売することが出来ることを見出し本発明を完成した。

更に本発明は、〔b, 平均粒径が0.02~10 μm , 比重が2.4~4.0であり、且つ「a, 重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミニシリケートガラス粉末〕の表面が該ガラス粉末100重量部に対して0.01~20重量部の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含む有機化合物によって被覆されており、しかも重合可能なエチレン性不飽和二重結合が選つてフルオロアルミニシリケートガラス粉末を用いる事により、より一層物性が向

- 12 -

上することを見出したものである。

更にまた、本発明では前記した成分を含むセメントの形態をペースト化することにより練和操作性の優れた歯科用ガラスアイソノマーセメントを作用することが出来ることを見出したものである。

重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体とは α - β 不飽和モノカルボン酸或いは α - β 不飽和ジカルボン酸の重合体のことであり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、アコニット酸、メサコン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸などの単重合体或いは共重合体のことであり、之等の共重合体は α - β 不飽和カルボン酸間連の共重合体であってもよく、または α - β 不飽和カルボン酸と共重合可能な成分との共重合体でもよい。この場合 α - β 不飽和カルボン酸の割合は50%以上であることが好ましい。共重合可能な成分とは、例えばアクリルアミド、アクリロニトリル、

メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリル酸塩類、塩化ビニル、塩化アリル、酢酸ビニルがある。之等の α - β 不飽和カルボン酸の重合体の中で、特に好ましくはアクリル酸またはマレイン酸の単重合体または共重合体が挙げられる。之等の α - β 不飽和カルボン酸の重合体に就いて5,000以下の重量平均分子量を有する重合体を使用した場合は硬化組成物の強度が低く耐久性に問題が生ずる。また、歯質への接着力が低下する。40,000を超える重量平均分子量を有する重合体を使用したガラスアイオノマーセメント組成物は糊和時の稠度が過高で糊和が極めて難かしい。従つて、本発明で使用される α - β 不飽和カルボン酸重合体の重量平均分子量は5,000~40,000の範囲にある。また、この様な α - β 不飽和カルボン酸重合体を用いた組成物を本発明組成物中では5~100重量部の範囲が好ましい。5重量部未満ではガラスアイオノマーセメントとしての特徴である歯質接着性が低下することがあり、100重量部を超えると硬化体の溶解度が増加し、耐久性が劣ることがある。

- 15 -

することが出来る。真比重の範囲がこの範囲に含まれない場合、本発明のガラスの反応性が低下し物性に悪影響を及ぼす。茲で、本発明のガラス粉末に就いて詳述するならば、好ましくは主要成分として Si^{4+} 、 Si^{3+} 、 F^{-} 、 O^{2-} と Ca^{2+} および/または Str^{2+} を含むアルミノシリケートガラス粉末である。特に好ましくは、之等主要成分の割合はガラスの総重量に対して Si^{4+} :10~21重量%, Si^{3+} :9~24重量%, F^{-} :1~20重量%, Str^{2+} と Ca^{2+} の合計10~34重量%である。之等の主要成分の割合は、硬化速度、最終強度、溶解度などの操作性や特性に多大な影響を及ぼす。 Str^{2+} の割合が10重量%より少ないと硬化が遅くで強度も低い。 Si^{4+} の割合が21重量%より多いとガラスの作製が困難となり、透明性が低下して審美性に劣る。 Si^{3+} の割合が9重量%より少ない場合もガラスの作製が困難となる。 Str^{2+} の割合が24重量%より多い場合は硬化速度が遅くなり、実用的でない。また、強度も低くなり耐久性に問題がある。 F^{-} の割合が1重量%より少ないとセメントを糊和する際の操作

- 17 -

特開平 2-164807(5)

従つて本発明組成物中に就いて α - β 不飽和カルボン酸重合体は糊和物全体に対して5~100重量部の範囲が好ましい。

本発明で使用されるフルオロアルミノシリケートガラス粉末は、平均粒径が0.02~10 μ m、比重が2.4~4.0であり、且つ「a.重量平均分子量が5,000~40,000である α - β 不飽和カルボン酸の重合体」と反応し得るフルオロアルミノシリケートガラス粉末であるならば、特に限定されない。本発明のガラス粉末の平均粒径は0.02~10 μ mの範囲にある。平均粒径が10 μ mを超える場合は表面の平滑性が研磨によつて得られないので、口腔内での接触感が良くない。更に、糊との硬化反応も緩慢であり好ましいものではない。一方、平均粒径が0.02 μ m未満の微粉を用いた場合は絶対量として粉末が入り易く物性が低下して下す。なお、粒径は通常の手段を用いて測定することが出来、粒径と粒径の平均値と異なる。また、本発明のガラス粉末の真比重は2.4~4.0の範囲にある。ガラス粉末の真比重は比重瓶などを用いて通常の方法で測定

- 16 -

が難しくなり使用操作が困難となり実用的でない。 F^{-} の割合が20重量%を超えると最終硬化時間が長くなると共に、水中での溶解度が大きくなり耐久性が劣る。 Si^{3+} と Ca^{2+} の合計が10重量%より少ないと硬化のシャープさが発揮出来ず、硬化時間が長くなつてう。更に、この場合ガラスの作製も困難となる。 Str^{2+} と Ca^{2+} の合計が34重量%より多いと、操作余裕時間が無くなり硬化が速過ぎ美観の使用が困難となる。この場合も水中での溶解度が多くなり耐久性に問題が生ずる。

以上のことよりガラス中の主要成分の割合は前述した範囲が特に好ましい。本発明フルオロアルミノシリケートガラスは公知のガラス作製法により作製することが出来る。例えば、珪石、アルミナ、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ムライト、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸ナトリウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、フッ化ストロンチウム、リン酸アルミ

- 18 -

特開平2-164807(6)

ニウム、リン酸カルシウム、リン酸ストロンチウム、リン酸ナトリウムなどから選択されたガラス原料を秤量し、1,000℃以上の高温で熔融し冷却後、粉砕して作製することが出来る。また、本発明組成物中に於いてこのフルオロアルミノシリケートガラス粉末は5~100重量部の範囲が好ましい。5重量部未満では硬化体の物性が劣り、100重量部を超えると反応性の低下がある。

なお、フルオロアルミノシリケートガラス粉末と併用して、添覆原料用コンポジットレジンに広く使用されている公知の無機質充填剤を用いても何等差支えない。この場合の無機質充填剤とは、[h.平均粒径が0.02~10μmであり、且つ「a.重量平均分子量が5,000~40,000であるα-β不飽和カルボン酸の重合体」と反応しない無機質充填剤]のことである。この無機質充填剤には、例えば、石英、コイダルシリカ、長石、アルミナ、ストロンチウムガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス、カーボン、タルク、原酸カルシウム、リン酸カルシウム、チタニア、炭酸バリウムなどが

挙げられる。また、無機質充填剤を含んだポリマーを粉砕した複合ファイバーなどがある。加硫などを併合して使用しても差し支えない。

なお、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸エチル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の有機質充填剤の使用を制限するものではなく、適宜混合して使用して差し支えない。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)-\text{COO}-\text{基}$ (R1:Hまたは CH_3)を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物とは、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する重合可能な不飽和有機化合物の事であり、本願のフルオロアルミノシリケートガラス粉末と反応しない事が好ましい。このなかで、より好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである。例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ヒドロキシメチルメタ

- 19 -

クリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールエチレンジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジ

- 20 -

アクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレングリカルバメート、ジ-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレングリカルバメート、ジ-2-メタクリロキシエチル-ジメチルシクロヘキサングリカルバメート、メチレンビス-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキシルカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレングリカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレングリカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルペン

ゼンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルクロロヘキサジカルバメート、メチレンビス-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキサジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルベンゼンジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルシクロヘキサジカルバメート、メチレンビス-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキサジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルベンゼンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルシクロヘキサジカルバメート、メチレンビス-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキサ

ジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルベンゼンジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルシクロヘキサジカルバメート、メチレンビス-1-クロロメチル-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキサジカルバメート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス[4(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシフェニル)]プロパン、2,2'-ビス[4(2-ヒドロキシ-3-アクリロキシフェニル)]プロパン、2,2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-メタクリロキシプロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシプロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパ

- 23 -

ン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス[3(4-フェノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-メタクリレート]プロパン、2,2'-ビス[3(4-フェノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-アクリレート]プロパンなどが挙げられる。

以上の様な多くのメタクリレートまたはアクリレートが使用可能であるが、之等は単独または2種以上を混合して使用出来るのは当然である。なお、本発明では之等のメタクリレート及びアクリレートのみに応ずしも限定されるものではなく、之等に応ずるものも当然ながら含まれる。また一方では、之等の $CH_2=C(R_1)-COO-$ 基 ($R_1:H$ または CH_3)を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物はスチレン、 α -ビニルピロリドン、ジビニルベンゼンなどの重合可能な有機化合物と併用することが出来る。 $CH_2=C(R_1)-COO-$ 基 ($R_1:H$ または CH_3)を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物の中でより好ましい化合物としては、2,2'-ビス[3(4-フェノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-メタクリレート]プロパン、2,2'-ビ

- 24 -

ス[3(4-フェノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-アクリレート]プロパン、1-ヒドロキシ-1-ナフトキシ-3-メタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチレンジリコールジメタクリレート、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、ジ-2-メタクリロキシエチル-ジメチルベンゼンジカルバメート、トリメチルシクロヘキサジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルベンゼンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-メタクリロ

キシエチル-ジメチルシクロヘキサンジカルバメート、メチレンビス-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキシルカルバメート、ジ-1-クロメチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-クロメチル-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-クロメチル-2-メタクリロキシエチル-ジメチルシクロヘキサンジカルバメート、メチレンビス-1-クロメチル-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキシルカルバメートなどが挙げられる。

一方、之等多くのアクリル酸またはメタクリル酸のエステルは必ずしも1種類に限定されず、2種類以上を組み合わせて使用することも出来る。その場合、 $\text{[CH}_2=\text{C(R1)-COO-R]}$ (R1:HまたはCH₃)を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物)の総重量に対してウレタンメタクリレート、エポキシメタクリレート、ポリオールメタクリレートの合計が50%以上を占めることが好に好

ましい。ウレタンメタクリレートとはウレタン骨格を有するメタクリル酸エステルの総称であり、例えば前述したカルバメート化合物を指す。ポリオールメタクリレートとは2個以上のアルコールとメタクリル酸のエステルを指す。エポキシメタクリレートとはエポキシ化合物とメタクリル酸またはメタクリル酸エステルとを反応させて得られるメタクリル酸エステルの総称である。本発明組成物に於いて $\text{[CH}_2=\text{C(R1)-COO-R]}$ (R1:HまたはCH₃)を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物)は、5~100重量部の範囲が好ましい。5重量部未満では本発明の特徴である初期硬化性が劣り、100重量部を超えると衝撃接着性が劣る。

重合触媒に就いて述べる。

之等重合可能な不飽和有機化合物は各種の重合開始剤により反応を開始させることが出来るが、通常は酸化還元触媒による所謂レドックス反応、或いは光重合開始剤による光重合反応が実効的である。特に操作性の上からは光重合反応が優れて

- 27 -

いる、このために用いられる触媒には公知のものを用いられる。中でも光重合開始剤にはカルボニル系光開始剤が好ましい。例えばベンジル、*p,p'*-ジメチルシベンジル、*p,p'*-ジクロロベンジル、カンファーキノンなどの隣接がリトン化合物、ペンゾイン、 α -アルキルペンゾインなどの α -カルボニルアルコル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジル(2-メチルシエチル)ケタール、4,4'-ジメチルベンジル-ジメチルケタールなどのケタール系化合物、ベンゾインアルキルエーテル系化合物、アセトフエノン誘導体、アシルフオスフィンオキサイド類、 α -ナフチル、アセナフチル、アントラキノ等の多核キノン化合物、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジチオキサントン、メチルチオキサントンなどのチオキサントン化合物が好ましい。場合によつては之等の光重合開始剤は2種以上を混合して使用しても差し支えない。本発明組成物に於いて重合触媒は0.01~5重量部の範囲が好ましい。0.01重量部未満では初期硬化

- 28 -

のシヤープさが得られず、5重量部を超えても特に効果が増上しない場合がある。

之等光重合開始剤は還元剤と併用することによりその硬化速度をより一層シヤープにすることが出来る。還元剤は特に限定されないが、一般的に公知であるアミン類を使用することが出来る。アミンに特に限定するものではなく、例えば特開昭60-199385で開示されているアミンを使用することが出来る。本発明で特に好ましい還元剤にはジメチルアミノエチルメタクリレート、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリエチル-*n*-ブチルフォスフィン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどがある。本発明組成物に於いて還元剤は0.01~5重量部の範囲で用いられる。5重量部を超えると硬化体の変色が現われることがあり、好ましいものではない。

本発明の歯科用ガラスイオノマーセメント組成物に於いては、必要に応じて通常用いられる重合禁止剤、紫外線吸収剤、有機過氧化物を適宜配

特開平 2-164807(9)

合することが出来る。

また、本発明に於いては特願昭51-18480で開示されている多価活性カルボン酸を加えることが出来る。多価活性カルボン酸の添加は重合によつては最終硬化体の強度を上昇させる。

本発明の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物に於いて、水は必要不可欠な成分である。という理由はアルミノシリケートガラスと α - β -不飽和カルボン酸の重合体との反応は水の存在下で反応が進行するからである。また、水の存在下で本発明の歯科用グラスアイオノマーセメント組成物は歯の表面と接する。この様に、本発明の組成物では水が常に存在しており、好ましくは2〜50重量部の範囲で用いられる。50重量部を超えると硬化体の物性が低下することがあり、2重量部未満ではグラスアイオノマーセメントの特徴である歯質接着性が低下する。

また、本発明では界面活性剤を必ず含む。即ち、本発明で用いる $[C_6H_5-C(R1)-COO-基]$ (R1:Hまたは CH_3)を少なくとも1種含有する重合可能な不飽

和有機化合物は本質的に水と混ざり合うことは出来ない物が多く、界面活性剤で水または水溶液と均一に混合乳化させる必要がある。また、本願のような多成分を含む組成物では、この様にしておく、安定化した保存性が得られると共に組成物としての物性もより安定化する。本発明で用いられる界面活性剤はエマルジョン形態が有るものならば特に限定されないが、例えばソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、テトラグリセリン脂肪酸エステル、ヘキサグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレンファイトステロール、ポリオキシエチレンファイトスターノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルコールエー

- 31 -

ル、ポリオキシエチレンアルコールフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンミツコ糖誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、アルキル硫酸塩、レシチン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルキルスルホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、脂肪族アミン塩などが挙げられる。之等の界面活性剤は適宜選択され、組み合わせ使用することが出来る。

更に本発明ではフルオロアルミノシリケートガラス粉末の表面が重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含む有機化合物によつて処理されることを包含する。場合によつて、この処理は硬化体の最終強度を上昇させることが出来る。セメントの

- 32 -

口腔内安定性に役立つ。好ましくはフルオロアルミノシリケートガラス100重量部に対して0.01〜20重量部の重合可能なエチレン性不飽和二重結合を含む有機化合物に被覆されている状態である。この被覆で物性の向上が顕著であることが多い。本発明でガラス粉末の処理に使用される重合可能なエチレン性二重結合を含む不飽和有機化合物とは、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(2-メトキシエチル)シランなどのビニル系シランカップリング剤、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸などを用いることが出来る。しかも処理された後でエチレン性二重結合が残っている必要がある。重合可能なエチレン性二重結合を含む有機化合物は、公知の技術によつてフルオロアルミノシリケートガラス粉末表面に被覆される。例えば適当な溶剤に之等「重合可能なエチレン性不飽和

二重結合を含む有機化合物」を溶解または懸濁させた後に、アルミノシリケートガラスと混合させガラス表面と反応させ、ガラス粉末を乾燥させることにより目的とする処理されたガラス粉末を得ることが出来る。本発明に於いてはシランカプリング剤が特に好ましい。

一方、本発明の炭利用ガラスアイオノマーセメント組成物の形態は各種の形態が考えられる。例えば粉末・液、ペースト・液、ペースト・ペーストが挙げられる。之等の形態は例えち一段一節であるが、練和操作性からはペーストタイプが優れている。いずれの形態に於いても、一方の形態に $\alpha-\beta$ 不飽和カルボン酸共重合体、フルオロアルミノシリケートガラス及び水の3成分を共存させることに保存性の点からむずかしい。茲でより具体的に之等の形態に就いて述べるならば、粉末・液の形態ではアルミノシリケートガラス粉末に対して $\text{CH}_3=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-$ 基 ($\text{R}: \text{H}$ または CH_3) を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物を乳化させた $\alpha-\beta$ 不飽和カルボン酸水溶液を基

本に他の成分をどちらかに分配して作製する。勿論この場合 $\alpha-\beta$ 不飽和カルボン酸を粉末化し、粉末成分に加えてもよい。ペースト・液の形態では粉末・液形態に於ける粉末をペースト化して作製することが出来る。ペースト・ペーストの形態ではほぼ自由に成分を二つのペーストに分配することが出来る。例えばフルオロアルミノシリケートガラス粉末を含むペーストに $\text{CH}_3=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-$ 基 ($\text{R}: \text{H}$ または CH_3) を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物を含有させることも出来る。この場合、 $\alpha-\beta$ 不飽和カルボン酸重合体水溶液を主要成分とするもう一つのペーストと組み合わせることが好ましい。また、フルオロアルミノシリケートガラス粉末を水を含んだ水溶液高分子でペースト化することも出来る。更にこのペーストに $\text{CH}_3=\text{C}(\text{R})-\text{COO}-$ 基 ($\text{R}: \text{H}$ または CH_3) を少なくとも1個含有する重合可能な不飽和有機化合物を乳化させ、混合させることが出来る。之等の場合もう一方のペーストには $\alpha-\beta$ 不飽和カルボン酸重合体を水溶液を主要成分として含ませ

- 35 -

ることが好ましい。之等のペースト化を行なう場合、選定、水溶性高分子を補助的に用いるとよい。この場合の水溶性高分子にはでんぷん、でんぷん誘導体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、酢酸ブチルセルロースなどの各種セルロース誘導体、セルロース誘導体、ポリアクリル酸コポリマー、架橋型ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレノキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレニミン、アルギン酸塩、アルギン酸誘導体、カラギーナン、グアーガム、トラバントガム、キサンタンガム、ローカストビーンガム、キチン誘導体などが使用出来る。之等の水溶性高分子を用いる場合、0.2〜20重量部の範囲が好ましい。なお、本発明に於いてはペーストの粘度は200cP以上あった方が練和操作性が優れており、より好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明す

- 36 -

る。

実施例 1

酸化アルミニウム 21g、無水硫酸 45g、昇化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高圧電気炉中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ (ASTM) あるいは通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末100gに対してカンファークシノ 1gを添加し密室中で乳鉢を用い充分混合して準備した粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量20,000のポリアクリル酸 30g、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート 20g、蒸留水 50g及びポリエチレングリコールウリル酸エステル 3gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント粉とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲンランプを有する可視光線照射装置ウラジオール (英

特開平 2-164807(11)

図1.C.1(複製)により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し水を接触させても溶解は観察されなかった。線開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した値238vを示した。また、1日後の耐圧強度は140MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例 2

酸化アルミニウム 21g、無水珪酸 45g、非化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高真空炉中で5時間保持しガラスを溶解させた。溶解後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してカンファークニン 0.5g及びジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0gを添加し暗室中で乳鉢を用い充分混合して準備した粉末をセメント

粉末とした。一方、平均分子量18,000のポリアクリル酸 30g、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンカルバマート 20g、蒸留水 50g及びポリエチレングリコールウレイル酸エステル

3gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント液とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、線開始後60秒経過した時点でタンクステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール (英国I.C.T社製) により光を30秒間照射しこの

ガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し水を接触させても溶解は観察されなかった。線開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した値238vを示した。また、1日後の耐圧強度は142MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例 3

酸化アルミニウム 21g、無水珪酸 45g、非

- 39 -

化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高真空炉中で5時間保持しガラスを溶解させた。溶解後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してベンジルジメチルケタール 1.0g、1,2-ベンズアントラキノン 0.2g及びジメチルアミノエチルメタクリレート 0.5gを添加し暗室中で乳鉢を用い充分混合して準備した粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量18,000のポリアクリル酸 25g、酒石酸 5g、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンカルバマート 30g、蒸留水 40g及びポリオキシエチレンソルビットモノウレイル酸エステル 2gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント液とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、線開始後60秒経過した時点でタンクステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール (英国I.C.T社製)

- 40 -

により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。線開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した値248vを示した。また、1日後の耐圧強度は145MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例 4

酸化アルミニウム 21g、無水珪酸 45g、非化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高真空炉中で5時間保持しガラスを溶解させた。溶解後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ (ASTM) ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してカンファークニン 0.5g、過酸化ベンゾイル 0.5g及び4-ジメチルアミノ安息香酸イソミル 0.5gを添加し暗室中で乳鉢を用い充分混

特開平 2-164807(12)

合して準備した粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量40,000のポリアクリル酸 36g、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート 30g、蒸留水 40g及びポリオキシエチレンソルビトモノラウリル酸エステル 1.5g及びデカグリセリンモノステアリン酸エステル 0.5gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント液とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール（英国I.C.I.社製）により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。練和開始後5分を経過した時点でピシカス表面強度を測定した時23Hvを示した。また、1日後の耐圧強度は139MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける吸水率が少なく口腔内で安

定な材料であると言える。

実施例5

酸化アルミニウム 25g、無水硫酸 43g、強化カルシウム 15g、リン酸カルシウム 8g及び炭酸ストロンチウム 14gを充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してベンジルジエチルケタール 1.0g、1-クロロアントラキノン 0.1g及びジメチルアミノエチルメタクリレート 0.5gを添加し研究室中で乳鉢を用い充分混合して準備した粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量12,000のポリマレイン酸 30g、メチレンビス-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキシルカルバメート 30g、蒸留水 40g及びポリオキシエチレンソルビトモノラウリル酸エステル 1.5g及びデカグリセリンモノステアリン酸エステル 0.5gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメン

- 43 -

ト液とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール（英国I.C.I.社製）により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。練和開始後5分を経過した時点でピシカス表面強度を測定した時23Hvを示した。また、1日後の耐圧強度は150MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける吸水率が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例6

酸化アルミニウム 20g、無水硫酸 43g、強化カルシウム 15g、リン酸カルシウム 8g及び炭酸ストロンチウム 14gを充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた

- 44 -

粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してマメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン10%エチルアルコール溶液 20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥機を用い110℃で2時間乾燥しシラン処理粉末とした。このシラン処理粉末 100gにカンファーマキノン 0.5g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0gを添加し研究室中で乳鉢を用い充分混合して準備した粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量26,000のポリアクリル酸 25g、平均分子量7000のポリマレイン酸 10g、2,2'-ビス[3-(4-フェノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-メタクリレート]プロパン 30g、蒸留水 35g、デカグリセリンモノリノール酸エステル 1.5g及びデカグリセリンモノノイステアリン酸エステル 0.5gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント液とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール

特開平 2-164807(13)

〔英国I.C.I社製〕により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。緩和開始後5分を経過した時点でビッカース表面硬度を測定した値26Hvを示した。また、1日後の耐圧強度は162MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると見える。

実施例7

酸化アルミニウム 20g、無水酢酸 43g、非化カルシウム 15g、リン酸カルシウム 8g及び炭酸ストロンチウム 14gを充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを溶解させた。溶解後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してビニルトリエチンシラン10%エチルアルコール溶液 20gを加え乳鉢中で充分混合し

た後、蒸気乾燥機を用い110℃で2時間乾燥しシラン処理粉末とした。このシラン処理粉末 100gにベンゾインエチルエーテル 1.0g、グマチルアミノエチルヘタクリレート 1.0gを添加し、暗室中で乳鉢を用い充分混合して準備した粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量18,000のアクリル酸イタコン酸共重合体 30g、2,2'-ビス[3-(4-フェノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-メタクリレート]プロパン 30g、ジ-2-メタクリロキシエチル-テトラメチレンジカルバメート 10g、蒸留水 30g、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル 1.5g及びポリオキシエチレングリセリンモノステアリン酸エステル

0.5gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント液とした。セメント粉末 2.6gに対してセメント液 1.0gを30秒間緩和し、緩和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール〔英国I.C.I社製〕により光を30秒間照射しこのガラスアイオノマーセメントを硬化させた。

- 47 -

表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。緩和開始後5分を経過した時点でビッカース表面硬度を測定した値24Hvを示した。また、1日後の耐圧強度は150MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると見える。

実施例8

酸化アルミニウム 20g、無水酢酸 45g、非化カルシウム 10g、リン酸カルシウム 5g及び炭酸ストロンチウム 15gを充分混合し、1150℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを溶解させた。溶解後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してビニル・トリス[β-メトキシエチル]シラン10%メチルアルコール溶液 20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥機を用い110℃で2時間乾燥しシラン処理粉末とした。こ

- 48 -

のシラン処理粉末 100gにカンパアーキノン 0.5g、過酸化ベンゾイル 1.0g及びトリエチルアミン 1.0gを添加し、暗室中で乳鉢を用い充分混合して準備した粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量20,000のアクリル酸マレイン酸共重合体 20g、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート 50g、蒸留水 30g、ミリスチン酸イソプロピル 1.0g及びポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル 0.1gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント液とした。セメント粉末 2.6gに対してセメント液 1.0gを30秒間緩和し、緩和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール〔英国I.C.I社製〕により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。緩和開始後5分を経過した時点でビッカース表面硬度を測定した値24Hvを示した。また、1日後の耐圧強度は

160MPaであつた。即ち本例のグラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例8

酸化アルミニウム 21g、無水珪酸 45g、非化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高電熱炉中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gとカルボキシメチルセルロース3%水溶液 30gを乳鉢中で充分攪拌混合しペーストAとした。一方、平均分子量12,000のポリグリセリン酸 20g、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート 70g、蒸留水 10g、カンファ-キノン 1.0g及び平均粒度0.05μmの微粉状シリカ 10gを60分間攪拌混合し均一化し、ペーストBとした。ペーストA 1.0gに対してペーストB 1.0gを

30秒間攪和し、練和開始後50秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール（英国I.C.I.社製）により光を30秒間照射し、このグラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し水を接触させても溶解は観察されなかった。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した約20Nvを示した。また、1日後の耐圧強度は141MPaであつた。即ち本例のグラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例10

酸化アルミニウム 21g、無水珪酸 45g、非化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高電熱炉中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100g、ポ

リビニアルコール5%水溶液 28g、カンファ-キノン 0.5g及びジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0gを添加し暗室中で乳鉢を用い充分混合してペーストAを準備した。一方、平均分子量20,000のポリアクリル酸 25g、酒石酸 5g、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート 20g、蒸留水 50g及びポリエチレンジコラーラウリル酸エステル 3gを60分間攪拌混合し均一化した。この水溶液をセメント液とした。ペーストA 3.0gに対してセメント液 1.0gを30秒間攪和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクスール（英国I.C.I.社製）により光を30秒間照射しこのグラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し水を接触させても溶解は観察されなかった。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した約20Nvを示した。また、1日後の耐圧強度は135MPaであつた。即ち本例のグラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めて

でシャープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例11

酸化アルミニウム 21g、無水珪酸 45g、非化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高電熱炉中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 70g、ジ-2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンカルバメート 30g、ソルビタンモノオレイン酸エステル 2g、1,2-ベンズアントラキノ 0.2g及びジメチルアミノエチルメタクリレート 0.5gを添加し暗室中で乳鉢を用い充分混合してペーストAを作製した。一方、平均分子量40,000のポリアクリル酸 60g、蒸留水 40g及びポリグリセリンソルビトモノラウリル酸エステル 0.2g、及びベンジルジメチルケタール 1.0gを60分間攪拌混合し均一化しペーストBを作製した。

ペーストA 1.5gとペーストB 1.0gの割合で30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラツソール（英国J.C.I社製）により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水に直ちに接触させても溶解は観察されなかった。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面硬度を測定した値22Nを示した。また、1日後の耐圧強度は135MPaであつた。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると云える。

実施例12

酸化アルミニウム 21g、無水酢酸 45g、酸化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 32gを充分混合し、1100℃の高圧電気炉中で5時間保持しガラスを溶解させた。溶解後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ（45μ）ふるいを通過させた粉末を

- 55 -

り光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面硬度を測定した値23Nを示した。また、1日後の耐圧強度は135MPaであつた。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると云える。

実施例13

酸化アルミニウム 20g、無水酢酸 43g、酸化カルシウム 15g、リン酸カルシウム 8g及び炭酸ストロンチウム 14gを充分混合し、1200℃の高圧電気炉中で5時間保持しガラスを溶解させた。溶解後冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ（45μ）ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 75g、ジ-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート 10g、メチレンビス-2-メタクリロキシエチル-4-シクロヘキシルカルバ

特開平2-164807(15)

ガラス粉末とした。このガラス粉末 75gに対してジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-トリメチルカルバメート 10g、ポリビニルピロリドン 10%水溶液 15g、ポリオキシエチレンソルビツトモノラウリル酸エステル 1.0g及びデカグリセリンモノステアリン酸エステル 0.5g及び4-ジメチルアミノ安息香酸イソamil 0.5gを添加し撹拌中で乳鉢を用い充分混合してペーストAを作製した。一方、平均分子量40,000のポリアクリル酸 30g、ジ-1-メチル-2-メタクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート

50g、蒸留水 20g、カンツアーキノン 0.5g、過酸化ベンゾイル 0.5g、ポリオキシエチレンソルビツトモノラウリル酸エステル 1.0g及びデカグリセリンモノステアリン酸エステル 0.2gを60分間攪拌混合し均一化しペーストBを作製した。ペーストA 2.5gとペーストB 1.0gを30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラツソール（英国J.C.I社製）によ

- 56 -

メート 15g、ポリオキシエチレンソルビツトモノラウリル酸エステル 1.5g、デカグリセリンモノステアリン酸エステル 0.5g及びジメチルアミノエチルメタクリレート 0.5gを添加し乳鉢を用い充分混合してペーストAを作製した。一方、ソーダ灰石粉末 100gに対してビニル-トリス（β-メトキシエトキシ）シラン 2gでシラン処理を行なった。このソーダ灰石粉末 50gに対して平均分子量7000のポリマレイシ酸 30g、蒸留水 20g、ベンジルジエチルケタール 1.0g及び1-シクロアントラキノン 0.1gを充分撹拌中で攪拌混合し均一化しペーストBを作製した。ペーストA 2.0gに対してペーストB 1.0gの割合で30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラツソール（英国J.C.I社製）により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかった。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面

特開平 2-164807(16)

強度を測定した時238Vを示した。また、1日後の耐圧強度は141MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると云える。

実施例14

酸化アルミニウム 20g、無水硫酸 43g、非化カルシウム 15g、リン酸カルシウム 8g及び炭酸ストロンチウム 14gを充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100g、に対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%エチルアルコール溶液 20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥機を用い110℃で2時間乾燥しシラン処理ガラス粉末とした。このシラン処理ガラス粉末 76gに2,2'-ビス[3(4-フエノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-メタクリレート]プロパン 10g、ジ-2-メタクリロ

キシエチル-ヘキサメチレンジカルバート 14g及びジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0gを混合し暗室中で乳鉢を用いて充分混合してペーストAを作製した。一方、炭酸末粒砂 100gに対してγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10%エチルアルコール溶液 30gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥機を用い110℃で2時間乾燥しシラン処理炭酸粉末とした。シラン処理炭酸粉末 50g、平均分子量20,000のポリアクリル酸 15g、平均分子量7000のポリマリン酸 5g、蒸留水 30g及びカンファアキノン 0.5gを60秒間攪拌混合し均一化してペーストBを作製した。ペーストA 2.0gに対してペーストB 1.0gを30秒間攪和し、攪和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラジエール（英国I.C.I社製）により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を浸漬させても溶解は観察されなかった。攪和開始後5分を経過した時点で

- 59 -

ビュース表面強度を測定した時238Vを示した。また、1日後の耐圧強度は150MPaであった。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける感水性が少なく口腔内で安定な材料であると云える。

実施例15

酸化アルミニウム 20g、無水硫酸 43g、非化カルシウム 15g、リン酸カルシウム 8g及び炭酸ストロンチウム 14gを充分混合し、1200℃の高温電気炉中で5時間保持しガラスを熔融させた。熔融後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ（ASTM）ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100g、に対してビニルトリエトキシシラン10%エチルアルコール溶液 20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥機を用い110℃で2時間乾燥しシラン処理ガラス粉末とした。このシラン処理ガラス粉末 75gに2,2'-ビス[3(4-フエノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-メタクリレート]プロパン 10g、ジ-2-メタクリロキシエチル-テトラメチ

- 60 -

レンジカルバート 10g、平均分子量12,000のポリアクリル酸 5g、ベンゾインエチルエーテル 1.0g、過酸化ベンゾイル 1.0g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 1.0gを添加し暗室中で乳鉢を用いて充分混合してペーストAを作製した。一方、平均分子量18,000のアクリル酸イタコン酸共重合体 30g、2,2'-ビス[3(4-フエノキシ)-2-ヒドロキシプロパン-1-メタクリレート]プロパン 20g、ジ-2-メタクリロキシエチル-テトラメチレンジカルバート 20g、蒸留水 20g、炭酸末粒砂 10g、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル 1.0g及びポリオキシエチレングリセリンモノステアリン酸エステル 0.2gを60秒間攪拌混合し均一化してペーストBを作製した。ペーストA 2.0gに対してペーストB 1.0gを30秒間攪和し、攪和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラジエール（英国I.C.I社製）により光を30秒間照射し、このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬

特開平2-164807(17)

仕状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかつた。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した処23Hvを示した。また、1日後の耐圧強度は144MPaであつた。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける吸水率が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

実施例15
酸化アルミニウム 20g、無水酢酸 45g、酢化カルシウム 10g、リン酸カルシウム 5g及び炭酸ストロンチウム 15gを充分混合し、1150℃の高温電気が中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉末をガラス粉末とした。このガラス粉末 100gに対してビニル・トリス(β-メトキシエトキシ)シラン10%エチルアルコール溶液 20gを加え乳鉢中で充分混合した後、蒸気乾燥機を用い110℃で2時間乾燥しシラン処理ガラス粉末とした。このシラン処理ガラス粉末 50gにβ-1-メ

チル2-メタクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート 30g、平均分子量20,000のアクリル酸マレイン酸共重合体 20g、カンファークキノ 0.5g、過酸化ベンゾイル 1.0g及びトリエチルアミン 1.0gを添加し研室中で乳鉢を用いて充分混合してペーストAを作製した。一方、平均分子量18,000のアクリル酸マレイン酸共重合体 70g、蒸留水 30g、ミリスチン酸イソプロピル 0.9g、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル 0.1gを60秒間撹拌混合し均一化しペーストBを作製した。ペーストA 2.0gに対してペーストB 1.0gを30秒間練和し、練和開始後60秒経過した時点でタングステン・ハロゲン・ランプを有する可視光線照射装置ラクソール(英商I.C.I.社製)により光を30秒間照射した。このガラスアイオノマーセメントを硬化させた。表面は硬化状態を示し直ちに水を接触させても溶解は観察されなかつた。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した処22Hvを示した。また、1日後の耐圧強度は158MPaであつた。

- 63 -

た。即ち本例のガラスアイオノマーセメント組成物は初期硬化が極めてシヤープで、硬化初期に於ける吸水率が少なく口腔内で安定な材料であると言える。

比較例1

酸化アルミニウム 21g、無水酢酸 45g、酢化カルシウム 12g、リン酸カルシウム 10g及び炭酸カルシウム 12gを充分混合し、1100℃の高温電気が中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い10時間粉砕し200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量20,000のポリアクリル酸5%水溶液を準備しこれをセメント液とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和した。練和開始後2.6分の時点で裏面は硬化状態を示さず水を接触させると表面は溶解を示した。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度を測定した処測定は不可能であつた。なお、1日後の耐圧強度は135MPaであつた。

- 65 -

- 64 -

比較例2

酸化アルミニウム 20g、無水酢酸 45g、酢化カルシウム 10g、酢化ナトリウム 5g、リン酸カルシウム 5g及び炭酸ストロンチウム 15gを充分混合し、1150℃の高温電気が中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量18,000のアクリル酸マレイン酸共重合体 40g、酒石酸 10g及び蒸留水 50gから成る水溶液をセメント液とした。セメント粉末 2.6gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、練和開始後2分が経過した時点で水を接触させた処表面の溶解が観察された。練和開始後5分を経過した時点でビツカース表面強度の測定は不可能であつた。なお、1日後の耐圧強度は126MPaであつた。

比較例3

酸化アルミニウム 20g、無水酢酸 43g、酢化カルシウム 15g、リン酸カルシウム 8g及

- 66 -

特開平 2-164807(18)

び炭酸ストロンチウム 14gを充分混合し、1260℃の高電圧気中で5時間保持しガラスを溶融させた。溶融後、冷却し、ボールミルを用い12時間粉砕し200メッシュ(ASTM)ふるいを通過させた粉末をセメント粉末とした。一方、平均分子量18,000のアクリル酸イタコン酸共重合体 40g、酒石酸 10g及び蒸留水 50gを均一に、混合しセメント液とした。セメント粉末 2.5gに対してセメント液 1.0gを30秒間練和し、練和開始後2分が経過した時点でも、表面は硬化状態を示さず蒸留水を接触させると表面が溶解した。練和開始後5分を経過した時点でもピンカース痕面強度の測定は不可能であつた。なお、1日後の耐圧強度は132MPaであつた。

【発明の効果】

本発明の重利用グラスアイオノマーセメント組成物は、従来の重利用グラスアイオノマーセメントと比較して初期硬化反応を迅速に行なわれ、硬化初期に於ける感水性が極めて少なく表面の溶解の少ないことが明らかとなつたものであり、グ

ラスアイオノマーセメントの生体親和性に優れていること、歯質接着性の有ること、口内耐久性が良好であること、及び硬化体が半透明性で審美性に優れていること、などの多くの特長を有し、且つ従来のグラスアイオノマーセメントの最大の欠点とされていた練和直後の硬化初期に歯根などの水分に触れると硬化反応が阻害され最終的に物性が劣つて了うと言う問題を解決することにより硬化初期に水に触れても硬化体の表面が溶解化することが無く、しかも強度も劣化することも無くその上、表面が白濁せず審美性に優れたものが得られるなどの優れた特長を有するものである。

特許出願人 高亜齒科工業株式会社

代理人 弁護士 野間 忠夫

弁護士 野間 忠之

